

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 561 402** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
C01F 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.09.2018)

(21)(22) Заявка: 2013142052/05, 13.09.2013(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.09.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.09.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2015 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 27.08.2015 Бюл. № 24(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2107742 C1, 27.03.1998. RU
2008104478 A, 27.05.2008. US 4729881 A,
08.03.1988; . US 3067048 A, 04.12.1962

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Зеленин Виктор Иванович (RU),
Самойлов Валерий Иванович (KZ),
Оналбаева Жанар Сагидолдиновна (KZ)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина (RU)

(54) ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА БЕРИЛЛИЯ ИЗ СМЕСИ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке бериллийсодержащих рудных концентратов с получением сульфата бериллия. Шихту приготавливают из расчета получения массового соотношения SiO_2/CaO в смеси концентратов, равного $2,25 \div 2,45$, а добавку карбоната натрия назначают из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ в шихте, равного $1,45 \div 1,65$. Шихта из берtrandит-фенакит-флюоритового бериллового концентратов и карбоната натрия расширяет сырьевую базу в гидрометаллургии бериллия и обеспечивает высокую степень извлечения бериллия при переработке. 1 табл.

Изобретение относится к переработке бериллийсодержащих рудных концентратов с получением сульфата бериллия.

Основными промышленными источниками бериллия являются берилловые и берtrandит-фенакит-флюоритовые концентраты (БК и БФФК) [Сборник докладов Международной научно-практической конференции. Минерально-сырьевые ресурсы тантала, ниобия, бериллия, циркония и фтора: геология, экономика, технология. Усть-Каменогорск: АО «УМЗ», 2003. С.210-216], в которых содержатся ~2% масс. и ~4% масс. бериллия соответственно в виде берилла $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$, берtrandита

[Be₄(Si₂O₇)(OH)₂] и фенакита [Be₂(SiO₄)]. БК и БФФК содержат также минералы пустой породы: флюорит - CaF₂, кварц - SiO₂, др. Берилл и фенакит - химически стойкие соединения к действию кислот. Поэтому перед вскрытием БК и БФФК серной кислотой проводят разложение берилла, фенакита, берtrandита плавлением БК и БФФК со щелочными (щелочно-земельными) флюсами и последующей водной грануляцией плавок.

Согласно известному сернокислотному процессу извлечения бериллия из шихты, содержащей БК и БФФК [Самойлов В.И., Куленова Н.А., Зеленин В.И., Денисова Э.И., Карташов В.В. Технология совместной сернокислотной переработки силикатов бериллия на основе их плавления с флюсами // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2008. №3. С.41-45. <http://csc.ac.ru/ej/issue/ru/47>], принятой за аналог, массовое соотношение БК и БФФК в их смеси составляет 2:1, что исходя из содержания бериллия в концентратах соответствует доле БФФК в смеси концентратов ~50% масс. в пересчете на Ве (обычное массовое соотношение SiO₂/CaO в таких смесях БК и БФФК оценивается величиной порядка 4,0-5-4,5). К указанной смеси концентратов добавляют Na₂CO₃ и известняк из расчета получения массового соотношения в шихте SiO₂/(CaO+Na₂O)≈2,0÷2,1. Полученную таким образом шихту плавят, плав гранулируют водой, что в совокупности обеспечивает получение гранулированного плава, активно взаимодействующего с серной кислотой с образованием водорастворимого сульфата бериллия. Далее плав-гранулят измельчают, обрабатывают серной кислотой, полученную сульфатную массу подвергают водному выщелачиванию, при котором бериллий извлекается в раствор в виде сульфата. Затем пульпу с операции выщелачивания разделяют на раствор сульфата бериллия и гипс-, кремнеземсодержащий кек (нерастворимый остаток). С целью доизвлечения бериллия из кека его подвергают двукратной водной отмывке от сульфата бериллия.

Недостатком использования шихты-аналога является то, что она ограничивает сырьевую базу гидрометаллургии бериллия массовым соотношением БК и БФФК в их смеси 2:1, что соответствует доле БФФК в смеси концентратов ~50% масс. в пересчете на Ве.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к процессу с использованием заявляемой шихты является процесс извлечения бериллия из бериллиевых концентратов [Журкова З.А., Матясова В.Е., Матясов Н.Г., Самойлов В.И. Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов. Патент РФ 2107742. 1998], в котором используется шихта, принятая за прототип и включающая смесь БК и БФФК из расчета получения массового соотношения SiO₂/CaO в смеси, равного 1,30÷1,40. При этом соотношение БФФК и БК (масс.) в их смеси равно 3,1÷3,7, а доля БФФК в смеси концентратов составляет ~87% масс. в пересчете на Ве. Смесь концентратов содержит карбонат натрия, добавленного до получения соотношения SiO₂/(CaO+Na₂O) (масс.) в шихте, равного 1,10÷1,30. Данную шихту плавят, плав гранулируют водой, что в совокупности обеспечивает получение гранулированного плава, интенсивно взаимодействующего с серной кислотой с образованием водорастворимого сульфата бериллия и малорастворимого гипс-, кремнеземсодержащего кека. Далее гранулированный плав измельчают, обрабатывают серной кислотой, полученную сульфатную массу выщелачивают водой с извлечением бериллия в раствор в виде сульфата. Затем пульпу с операции выщелачивания разделяют на раствор сульфата бериллия и малорастворимый гипс-, кремнеземсодержащий кек. Кек отмывают водой от сульфата бериллия.

Недостатком использования шихты-прототипа является то, что она ограничивает сырьевую базу гидрометаллургии бериллия массовым соотношением БФФК и БК в их смеси 3,1÷3,7, что соответствует доле БФФК в смеси концентратов ~87% масс. в пересчете на Ве.

Из описания процессов с использованием шихты-аналога и шихты-прототипа следует, что совместная переработка БК и БФФК возможна лишь при двух фиксированных соотношениях данных концентратов в сырьевой шихте - при доле БФФК в шихте ~50% масс. (способ-аналог) и ~87% масс. (способ-прототип) в пересчете на Ве. Поэтому сырьевая база гидрометаллургии бериллия ограничена лишь этими двумя известными соотношениями БК и БФФК в их шихте. На практике доля БФФК в поступающем на предприятие смешанном концентрате может составлять 72% масс. в пересчете на Ве.

Задачей заявляемого изобретения является разработка состава шихты из БК и БФФК, расширяющего сырьевую базу гидрометаллургии бериллия и обеспечивающего высокую степень извлечения бериллия в процессе переработки БК и БФФК при новом соотношении их в исходном концентрате.

Технический результат заключается в повышении степени извлечения бериллия до 98,1÷99% при доле БФФК в поступающем на предприятие смешанном концентрате 72% масс. в пересчете на Ве.

Решение поставленной задачи и достижение соответствующих технических результатов обеспечивается тем, что в процессе получения сульфата бериллия используют шихту из смеси, содержащей берилловый концентрат БК, берtrandит-фенакит-флюоритовый концентрат БФФК с содержанием доли БФФК равной 72% в пересчете на бериллий, и карбонат натрия, при этом отношение в смешанном концентрате БФФК/БК составляет 1,12-1,27, отличающуюся тем, что количество каждого из концентратов определяют исходя из получаемого массового соотношения SiO_2/CaO в смеси, равного 2,25÷2,45, а количество карбоната натрия определяют из расчета получения массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте, равного 1,45÷1,65.

Составление смеси указанных концентратов обеспечивает в процессе плавления смеси и водной грануляции плава необходимое количество флюсующих компонентов благодаря их присутствию в составе концентратов: шихтовка концентратов в таком массовом соотношении (когда массовое соотношение в смеси присутствующих в составе концентратов кремния и кальция в пересчете на их оксиды составляет 2,25÷2,45) обеспечивает значительный перевод бериллия в кислоторастворимые соединения. Добавка к смеси БК и БФФК карбоната натрия в количестве, определяемом массовым соотношением в шихте между кремнием, кальцием и натрием в пересчете на оксиды $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$, равным 1,45÷1,65, обеспечивает в процессе плавления шихты и водной грануляции плава в совокупности с указанными выше признаками практически полный перевод бериллия в кислоторастворимые соединения. За счет этого при последующем выщелачивании гранулята серной кислотой достигается высокое извлечение бериллия в раствор. При этом обеспечивается расширение сырьевой базы гидрометаллургии путем вовлечения в совместную переработку БК и БФФК с новым соотношением их в шихте при доле БФФК в шихте порядка 72% масс. в пересчете на Ве.

Пример использования заявляемой шихты. Заявляемая шихта готовится смешением БК и БФФК, количество каждого из которых определяют исходя из получения массового соотношения SiO_2/CaO в смеси, равного 2,25÷2,45. Исходные БК (БФФК) содержат, % масс.: Ве - 1,9 (4,1); SiO_2 - 56,0 (24,1); CaO - 0,9 (29,5). К полученным смесям добавляют карбонат натрия для получения соотношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ (масс.) в шихте, равного 1,45÷1,65. Далее приготовленную шихту плавят в графитовом тигле при 1350°C. Плав гранулируют в холодной воде с температурой 15°C, полученный плав-гранулят высушивают, затем измельчают до крупности - 0,15 мм. Плав-гранулят после измельчения распулповывают в воде при Т:Ж=1:1. Полученную пульпу обрабатывают 93%-ной серной кислотой с расходом кислоты 0,8 мл на 1 г гранулята. Образовавшиеся сульфаты выщелачивают водой при Т:Ж=1:5 (по исходному грануляту) в течение 20 мин при температуре 90÷100°C. Для нейтрализации сернокислотной пульпы со стадии выщелачивания до pH 3,5 используют 8÷10%-ный раствор аммиака. Затем нейтрализованную пульпу фильтруют. Отфильтрованный кек дважды подвергают фильтр-репульпационной отмывке водой (подкисленной серной кислотой до pH 3,0÷3,5) от сульфата бериллия при Т:Ж=1:7 (по исходному грануляту) в течение 15 мин при температуре 85÷90°C. Степень извлечения бериллия из сульфатизированного гранулята в раствор определяют по остаточному содержанию бериллия в кеке. Анализ показателей, достигаемых при использовании заявляемой шихты, показывает, что она обеспечивает возможность извлечения бериллия в раствор на 98,1÷99,0% масс. (таблица, примеры 2, 3, 6 и 7). Представленные в примерах 2, 3, 6 и 7 (таблица) шихты содержат смеси БК с БФФК с массовым соотношением $\text{SiO}_2/\text{CaO}=2,25\div2,45$ [после добавки к данным смесям соды массовое соотношение $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в получаемых шихтах составляет 1,45÷1,65]. Таким образом, заявляемая шихта позволяет вовлекать в совместную переработку БФФК с БК с соотношением указанных концентратов в их смеси 1,12÷1,27 (масс). Данное соотношение БК и БФФК в их смеси обеспечивает долю БФФК в указанной смеси порядка 72% масс. бериллия, что позволяет расширить сырьевую базу гидрометаллургии бериллия. Увеличение массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте БК, БФФК и соды выше 1,65 (за счет сокращения расхода соды) ведет к снижению извлечения бериллия до 95,4÷95,5% масс. (таблица, примеры 4 и 8).

Сокращение массового соотношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте БК, БФФК и соды ниже 1,45 (таблица, примеры 1 и 5) (за счет повышения расхода соды) не обеспечивает дополнительного повышения степени извлечения бериллия, которое составляет в примерах 1 и 5 (таблица) 98,1% масс.

В таблице для сравнения с заявляемой шихтой приведены результаты переработки смеси БК и БФФК в шихте-прототипе (пример 9), позволяющей достаточно полно извлекать бериллий (на 98% масс.), но ограничивающей сырьевую базу гидрометаллургии бериллия исходной шихтой из БФФК и БК с долей БФФК ~87% масс. в пересчете на Ве.

Таким образом, заявляемая шихта обеспечивает эффективное извлечение бериллия из смеси БК и БФФК в раствор на 98,1÷99,0% масс. По сравнению с шихтой-прототипом и шихтой-аналогом (для которых соотношение БФФК и БК в их сырьевой смеси характеризуется долей БФФК соответственно ~50% масс. и ~87% масс. в пересчете на Ве).

Таблица – Сравнительные показатели процесса извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов при использовании заявляемой шихты и шихты-прототипа.

№ примера	Шихта	Массовое соотношение БФФК / БК в их смеси	Содержание SiO_2 , CaO и соотношение SiO_2/CaO в смеси БФФК и БК			Добавка к смеси концентратов, % масс. Na_2CO_3	Массовое соотношение $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте	Количество Ве в отвальном кеме, г	Извлечение Ве в раствор (по кему), % масс.
			SiO_2 % масс.	CaO, % масс.	SiO_2/CaO (масс.)				
1	Заявляемая шихта	1,12	39,15	15,99	2,45	26,21	1,25	0,23	98,1
2		1,12	39,15	15,99	2,45	18,83	1,45	0,23	98,1
3		1,12	39,15	15,99	2,45	13,23	1,65	0,13	98,9
4		1,12	39,15	15,99	2,45	8,84	1,85	0,54	95,5
5		1,27	38,15	16,92	2,25	23,26	1,25	0,23	98,1
6		1,27	38,15	16,92	2,25	16,06	1,45	0,23	98,1
7		1,27	38,15	16,92	2,25	10,60	1,65	0,12	99,0
8		1,27	38,15	16,92	2,25	6,33	1,85	0,55	95,4
9	Шихта-прототип	3,40	31,35	23,00	1,36	5,3	1,2	0,24	98,0

Примечание: - в примерах 1-9 загрузка бериллия с шихтой (гранулятом) составляет 12 г;
- массовое соотношение БФФК / БК в исследованной смеси определяет среднее процентное содержание доли БФФК в пересчете на бериллий и равно при 1,12 + 1,27 ~ 72%, при 3,40 ~ 87%.

Заявляемая шихта обеспечивает расширение сырьевой базы гидрометаллургии бериллия за счет вовлечения в совместную переработку БК и БФФК при новом соотношении указанных концентратов в их смеси (при доле БФФК в смеси порядка 72% масс. в пересчете на Ве). Заявляемая шихта позволяет применять машинный расчет проплавляемой смеси бериллиевых концентратов и кальцинированной соды.

Формула изобретения

Шихта для получения сульфата бериллия из смеси, содержащей берилловый концентрат БК, берtrandит-фенакит-флюоритовый концентрат БФФК с содержанием доли БФФК, равной 72% в пересчете на бериллий, и карбонат натрия, при этом отношение в смешанном концентрате БФФК/БК составляет $1,12 \div 1,27$, отличающаяся тем, что количество каждого из концентратов определяют исходя из получаемого массового соотношения SiO_2/CaO в смеси, равного $2,25 \div 2,45$, а количество карбоната натрия определяют из расчета получаемого массового отношения $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ в шихте, равного $1,45 \div 1,65$.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **23.09.2015**

Дата публикации: [10.06.2016](#)